

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/06, 7/48</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/12588</b>  (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01439</p> <p>(22) Date de dépôt international: 16 septembre 1996 (16.09.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/11486 29 septembre 1995 (29.09.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal, D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont requises.</i></p>
<p>(54) Title: COSMETIC COMPOSITION INCLUDING AT LEAST ONE SILICONE-GRAFTED POLYMER AND AT LEAST ONE COMBINATION OF AN ANIONIC POLYMER AND A CATIONIC POLYMER</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE SILICONE GREFFE ET AU MOINS UNE ASSOCIATION D'UN POLYMERE ANIONIQUE ET D'UN POLYMERE CATIONIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A cosmetic or dermatological composition for treating keratinous material, particularly hair, including a cosmetically or dermatologically acceptable medium containing at least one silicone-grafted polymer with a polysiloxane portion and a portion consisting of a non-silicone organic chain, wherein one of the two portions constitutes the main polymeric chain while the other is grafted onto said main chain, and at least one combination of at least one anionic polymer and at least one cationic polymer. Such compositions are particularly suitable for use as rinsable or non-rinsable products for washing and conditioning hair, hair setting or hair styling.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère, l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale et au moins une association d'au moins un polymère anionique et d'au moins un polymère cationique. Les compositions selon l'invention sont utilisées en particulier comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

1  
COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE  
SILICONE GREFFE ET AU MOINS UNE ASSOCIATION D'UN POLYMERE  
ANIONIQUE ET D'UN POLYMERE CATIONIQUE

La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique  
5 comprenant au moins un polymère siliconé greffé et au moins une association d'un  
polymère anionique et d'un polymère cationique.

On connaît dans l'état de la technique des polymères siliconés greffés tels que ceux  
décrits dans les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707,  
10 EP-A-0 640 105 et WO 95/00578, EP-A-0582152 et WO 93/23009. Ces polymères  
sont proposés en particulier dans les produits capillaires pour leurs propriétés  
coiffantes. Cependant, lorsque l'on utilise ces polymères, le pouvoir fixant de la  
composition et le toucher des cheveux ne sont pas satisfaisants.

15 Par pouvoir fixant de la composition on désignera l'aptitude de cette dernière à  
donner aux cheveux une cohésion telle que la mise en forme initiale de la coiffure est  
conservée.

On cherche à obtenir des compositions cosmétiques qui soient capables d'apporter  
20 aux cheveux des propriétés de coiffage, de volume, de mise en forme et de tenue  
tout en ayant de bonnes propriétés cosmétiques telles que la douceur, le toucher ou  
le démêlage.

La demanderesse a découvert de façon surprenante qu'en associant au moins un  
25 polymère siliconé greffé avec au moins une association d'un polymère anionique et  
d'un polymère cationique, les propriétés cosmétiques telles la douceur et le toucher  
des cheveux étaient sensiblement supérieures à celles obtenues avec le polymère  
siliconé greffé utilisé seul ou avec l'association d'un polymère anionique et d'un  
polymère cationique.

30

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait  
qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable  
au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une  
portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions  
35 constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne

2

principale et au moins une association d'au moins un polymère anionique et d'au moins un polymère cationique.

5 Les polymères siliconés greffés selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.

10 Dans ce qui suit, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec l'acception générale, tous les polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  
15  $\text{Si-O-Si}$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles notamment en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de  
20 radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyles ou hydroxyalkyles, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyles, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyles, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétainiques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement  
30 limitative (silicones dites "organomodifiées").

Dans ce qui suit, on entend désigner par «macromère polysiloxane», en conformité avec l'acception générale, tout monomère contenant dans sa structure une chaîne polymère du type polysiloxane.

## 3

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention sont constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi  
5 qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.

Les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi des monomères à insaturation  
10 éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant des polyamides, des polyesters, des polyuréthanes, des monomères à ouverture de cycle tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention peuvent être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) un macromère polysiloxane de départ correctement fonctionnalisé sur la chaîne polysiloxanique et (ii) un ou plusieurs composés organiques non-siliconés, eux-  
20 mêmes correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire entre un groupement vinylique porté sur une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne principale.

25

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707,  
30 EP-A-0 640 105 et WO 95/00578. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes  
35 fonctionnalisés.

## 4

Une famille particulière de polymères siliconés convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés comprenant :

- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- 5 b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A) ;
- c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



10 où :

X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;

15 Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

20 Ces polymères sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 10.000 à 2.000.000 et de préférence une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> ou une température de fusion cristalline T<sub>m</sub> d'au moins -20°C.

25

On peut citer comme exemples de monomères lipophiles (A), les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ;

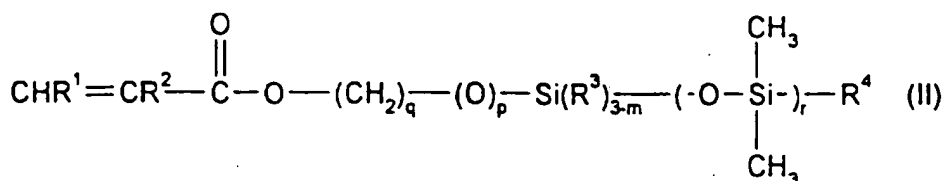
30 le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou de leurs homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroxyfluoroalcanols ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcools ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools fluoroalkyliques ; les esters d'acide acrylique ou  
35 méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges.

## 5

Les monomères (A) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.

On peut citer comme exemples de monomères polaires (B), l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maleique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactam ou leurs mélanges. Les monomères (B) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

Les macromères polysiloxane (C) de formule (I) préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

R<sup>1</sup> est hydrogène ou -COOH (de préférence hydrogène) ;

R<sup>2</sup> est hydrogène, méthyle ou -CH<sub>2</sub>COOH (de préférence méthyle) ;

25 R<sup>3</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

R<sup>4</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

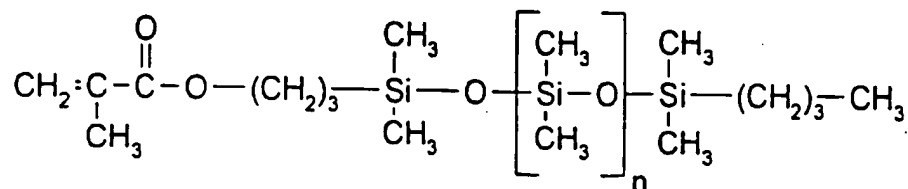
q est un entier de 2 à 6 (de préférence 3) ;

30 p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

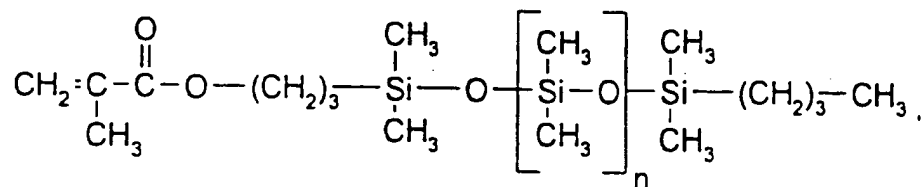
m est un entier allant de 1 à 3 (de préférence 1).

On utilise plus particulièrement les macromères polysiloxanes de formule :



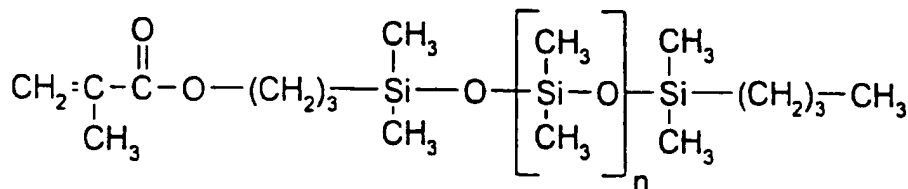
avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

- 5 Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :
- a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
  - b) 20% en poids d'acide acrylique ;
- 10 c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 15 Un autre mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :
- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
  - b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



20

avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 25 Une autre famille particulière de polymères siliconés greffés à squelette organique non siliconé convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par



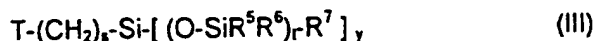
les copolymères greffés siliconés susceptible d'être obtenus par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

Ces polymères sont décrits ainsi que leur procédé de préparation dans la demande de brevet WO 95/00578.

- 10 Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène tels que propylène, styrène, alkylstyrène, butylène, butadiène, les (méth)acrylates, les esters de vinyle ou équivalents, comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement
- 15 parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction ester tels que les esters de
- 20 l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction isocyanate.

Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les

25 alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires, et plus particulièrement parmi ceux répondant à la formule générale :



dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par  $NH_2$ ,  $NHR^1$ , une fonction époxy, OH, SH ;  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et  $R^1$ , indépendamment, désignent un alkyle en  $C_1-C_6$ , phényle, benzyle, ou alkylphényle en  $C_6-C_{12}$ , hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 5.000 à 300.000, plus préférentiellement de 8.000 à 200.000 et plus particulièrement de 9000 à 40.000.

- 35 Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés comprennent

une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane ( $\text{Si-O}$ )<sub>n</sub>) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

- 5 Les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements  $\text{Si-H}$  et des groupements vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ , ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels  $\text{-SH}$  avec ces mêmes groupements vinyliques.

- Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A- 0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

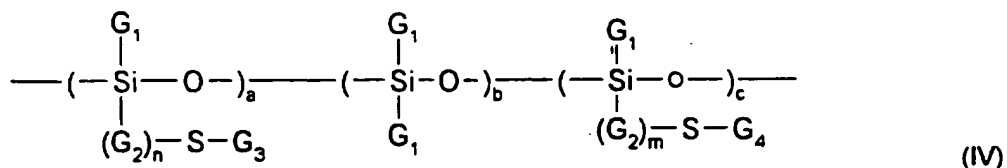
- Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

- 35 Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les acides carboxyliques

insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo) polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniacque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélange, parmi les esters d'acide acrylique et d'alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique et d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (IV) suivant :



dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre

10

entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

- 5 De préférence, le motif de formule (IV) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$ , de  
10 préférence un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au  
15 moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (IV) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un  
20 chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (IV) sont des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un  
25 chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

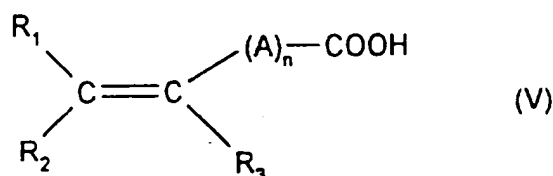
De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés de l'invention  
30 varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

Les polymères siliconés greffés conformes à l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus  
35 préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère anionique connu en soi. Bien entendu, on peut utiliser un ou plusieurs polymères anioniques.

- 5 Ainsi, les polymères anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire compris entre environ 500 et 5.000.000.

10 Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères mono ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel  
15 que oxygène ou soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule précitée un radical alkyle inférieur désigne de préférence un  
20 groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier, méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

- 25 A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD par la société BASF. Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de  
30 sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide

- acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide
- 5 éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER par la Société AMERICAN CYANAMID. On peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate
- 10 d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> par exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination ACRYLIDONE LM. On peut également citer le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF.
- 15 C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces
- 20 polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$ - ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la
- 25 société NATIONAL STARCH.
- D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être
- 30 estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la société ISP.
- Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou
- 35 méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou

13

méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

5 E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène sulfonique, naphthalène sulfonique ou acrylamido alkylsulfonique.

10

Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant un poids moléculaire compris entre environ 1.000 et 100.000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel  
15 que les acides acrylique ou méthacrylique et leurs esters ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone.

- les sels de l'acide polystyrène sulfonique les sels de sodium ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 et d'environ 100.000 vendus respectivement sous les  
20 dénominations Flexan 500 et Flexan 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2.198.719.

- les sels d'acides polyacrylamide sulfoniques ceux mentionnés dans le brevet US 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique  
25 vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par Henkel.

Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendu sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG  
30 par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec  
35 des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère

14

méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu  
5 sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUISET CA 66 par la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol sous la  
10 dénomination ARISTOFLEX A par la société BASF.

Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique, le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié vendu sous la  
15 dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER MAEX par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle vendu sous  
20 la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP.

Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères anioniques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de polymères insolubles.

25

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi, notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

30

De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

35 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou



15

quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire comprise  
5 entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les protéines (ou hydrolysats de protéines) quaternisées et les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

10

Les protéines ou hydrolysats de protéines quaternisés sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement portant en bout de chaîne, ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaire. Leur masse moléculaire peut varier par exemple de 1 500 à 10 000, et en particulier de 2 000 à 5 000 environ. Parmi ces  
15 composés, on peut citer notamment :

- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Quat-Pro E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triethonium Hydrolyzed Collagen  
20 Ehosulfate" ;

- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium et de triméthylstéarylammonium, vendus sous la dénomination de "Quat-Pro S" par la Société Maybrook et dénommés dans le dictionnaire CTFA  
25 "Steatrimonium Hydrolyzed Collagen" ;

- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaire comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

30

Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :

- le "Croquat L" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en  $C_{12}$  ;

35

16

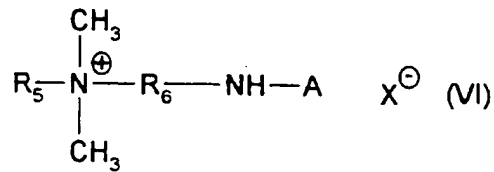
- le "Croquat M" dont les groupements ammonium quaternaires comportent des groupements alkyle en  $C_{10}-C_{18}$  ;

5 - le "Croquat S" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en  $C_{18}$  ;

- le "Crotein Q" dont les groupements ammonium quaternaires comportent au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

10 Ces différents produits sont vendus par la Société CRODA.

D'autre protéines ou hydrolysats quaternisés sont par exemple ceux répondant à la formule :

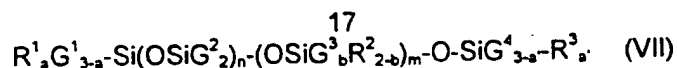


15 dans laquelle  $\text{X}^-$  est un anion d'un acide organique ou minéral, A désigne un reste de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène,  $\text{R}_5$  désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone,  $\text{R}_6$  représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple les produits vendus par la Société Inolex, sous la dénomination "Lexein QX 3000", appelé dans le  
20 dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagen Hydrolysate".

On peut encore citer les protéines végétales quaternisées telles que les protéines de blé, de maïs ou de soja : comme protéines de blé quaternisées, on peut citer celles commercialisées par la Société CRODA sous les dénominations "Hydrotritricum WQ  
25 ou QM", appelées dans le dictionnaire CTFA "Cocodimonium Hydrolysed wheat protein", "Hydrotritricum QL" appelée dans le dictionnaire CTFA "Lauridimonium hydrolysed wheat protein", ou encore "Hydrotritricum QS", appelée dans le dictionnaire CTFA "Steardimonium hydrolysed wheat protein".

30 Une autre famille de polymères cationiques est celle des polymères cationiques siliconés. Parmi ces polymères, on peut citer :

(a) les polymères siliconés répondant à la formule (VII) suivante :



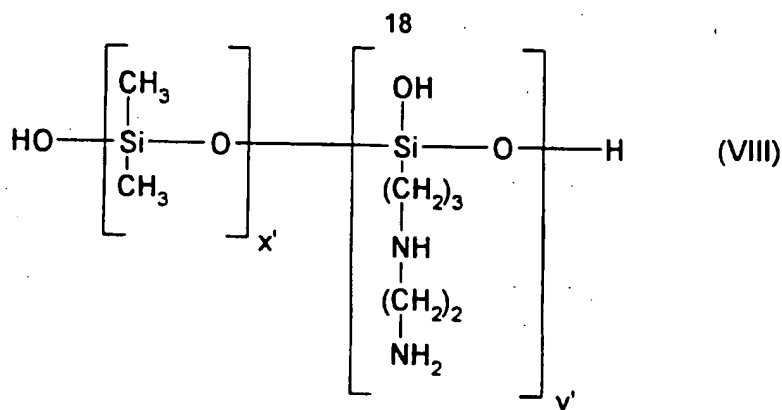
dans laquelle :

- 5  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $G^3$  et  $G^4$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en  $C_1-C_{18}$ , par exemple méthyle, alcényle en  $C_7-C_{18}$ , ou alcoxy en  $C_1-C_{18}$
- $a$ ,  $a'$ , identiques ou différents, désignent le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,
- $b$  désigne 0 ou 1, et en particulier 1,
- 10  $m$  et  $n$  sont des nombres tels que la somme ( $n + m$ ) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150,  $n$  pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et  $m$  pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;
- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , identiques ou différents, désignent un radical monovalent de formule -
- 15  $C_q H_{2q} O_s R^5_t L$  dans laquelle  $q$  est un nombre de 1 à 8,  $s$  et  $t$ , identiques ou différents, sont égaux à 0 ou à 1,  $R^5$  désigne un groupement alkylène éventuellement hydroxylé et  $L$  est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

- 20  $-NR''-CH_2-CH_2-N'(R'')_2$   
 $-N(R'')_2$   
 $-N^{\oplus}(R'')_3 A^-$   
 $-N^{\oplus}H(R'')_2 A^-$   
 $-N^{\oplus}H_2(R'') A^-$
- 25  $-N(R'')-CH_2-CH_2-N^{\oplus}R'' H_2 A^-$

- dans lesquels  $R''$  peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et  $A^-$  représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure,
- 30 chlorure, bromure ou iodure.

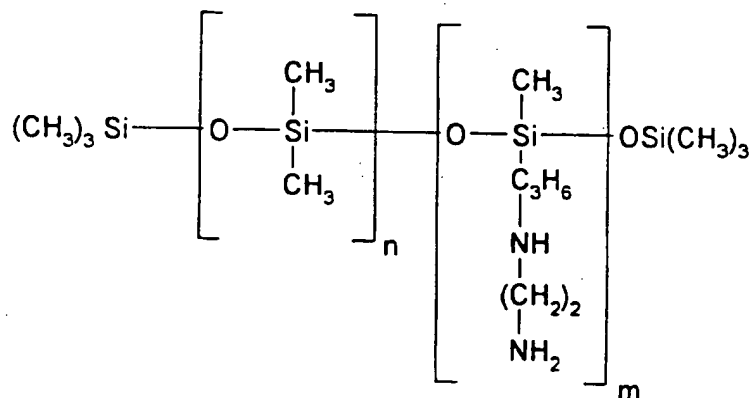
Des produits correspondant à cette définition sont par exemple les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule (VIII) suivante :



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire est compris entre 5 000 et 20 000 environ ;

5

Un produit correspondant à la formule (VIII) est le polymère dénommé dans le dictionnaire CTFA "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule :



dans laquelle  $n$  et  $m$  ont les significations données ci-dessus (cf. formule VIII).

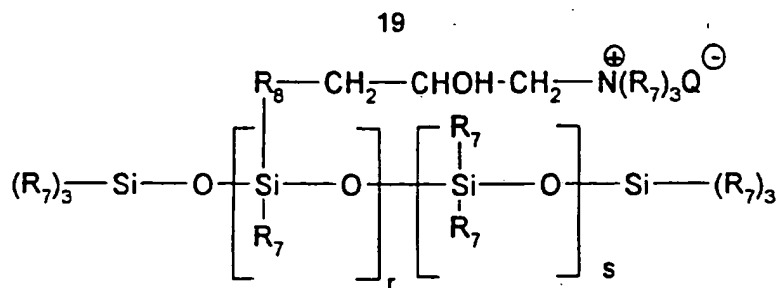
10

Un produit commercial répondant à cette définition est un mélange (90/10 en poids) d'un polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthyl aminoisobutyle et d'un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination Q2-8220 par la société DOW CORNING.

15

De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

D'autres polymères répondant à la formule (VIII) sont les polymères siliconés répondant à la formule suivante:



dans laquelle :

$\text{R}_7$  représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , ou alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ , par exemple méthyle ;

$\text{R}_8$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , par exemple en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  ;

$\text{Q}^-$  est un ion halogénure, notamment chlorure ;

$r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

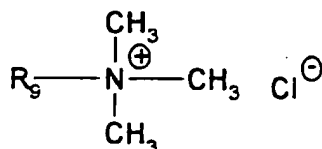
$s$  représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

b- les composés de formule :  $\text{NH}-[(\text{CH}_2)_3-\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]]_3$   
correspondant à la dénomination CTFA "aminobispropyldiméthicone".

Un polymère entrant dans cette classe est le polymère vendu par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 56".

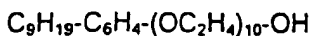
Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques. On peut utiliser par exemple le produit vendu sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique comprenant un mélange de produits répondant à la formule :



dans lequel  $\text{R}_9$  désigne des radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone, dérivés des acides gras du suif,

20

en association avec un agent de surface non ionique de formule :



connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

- 5 Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit vendu sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (IV), un agent de surface non ionique de formule :  $C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_n-OH$  où  $n = 40$  dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :  $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_n-$   
10 OH où  $n = 6$  encore dénommé isolaureth-6, et du glycol.

Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n°2 505 348 ou 2 542 997.

- 15 Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) Les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "Gafquat" par la Société ISP, comme par exemple Gafquat 734, 755 ou HS100 ou  
20 bien le produit dénommé "Copolymère 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR  
25 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

30

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl  
35 celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthyl ammonium, de méthacrylmidopropyl triméthyl ammonium ou de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

5

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 et plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination "Jaguar C.13 S" vendu par la Société MEYHALL.

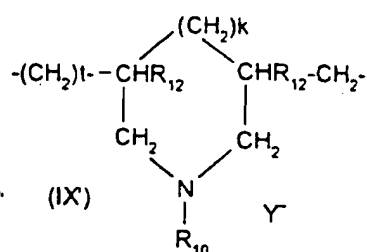
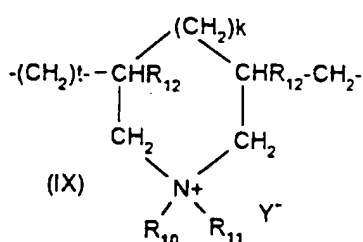
- 10 (5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français  
15 2.162.025 et 2.280.361 ;

- (6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un  
20 dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent  
25 réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polymacamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

- 30 (7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoylalcoylalcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle,  
35 propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

- 5 (8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1;
- 10 le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.
- 15 Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.
- 20 (9) les cyclopolymères de méthyl diallyl amine ou de diméthyl diallyl ammonium tels que les polymères comportant comme constituant de la chaîne des motifs répondant aux formules (IX) ou (IX') :



- 25 formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ou R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, 30 des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y' est un



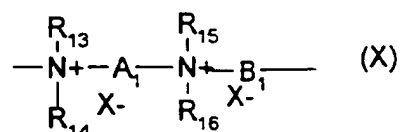
23

anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

- 5 Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "MERQUAT 100" par la société MERCK, les copolymères de chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide vendu sous la dénomination "MERQUAT 550".

10

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurants répondant à la formule :



dans laquelle :

15

- 20  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$ , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont
- 20 rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$ ,  $\text{R}_{15}$  et  $\text{R}_{16}$  représentent un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{17}-\text{D}$  ou  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{17}-\text{D}$  où  $\text{R}_{17}$  est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

- 25  $\text{A}_1$  et  $\text{B}_1$  représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

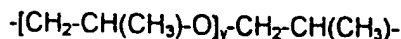
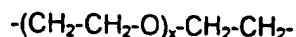
30

$\text{X}^-$  désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

$\text{A}_1$ ,  $\text{R}_{13}$  et  $\text{R}_{15}$  peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si  $\text{A}_1$  désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,  $\text{B}_1$  peut également désigner un groupement  $(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$

dans lequel D désigne :

- a) un reste de glycol de formule :  $-O-Z-O-$ , où Z désigne un radical hydrocarboné  
5 linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



- où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de  
polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un  
10 degré de polymérisation moyen ;

- b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

- c) un reste de diamine bis-primaire de formule :  $-NH-Y-NH-$ , où Y désigne un  
15 radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



- d) un groupement uréylène de formule :  $-NH-CO-NH-$  ;

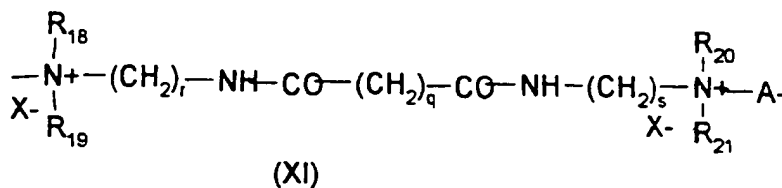
- 20 De préférence,  $X^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1000 et 100000.

- 25 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

30

- (11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (XI):



25

formule dans laquelle :

$R_{18}$ ,  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ ,

5 où  $p$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que  $R_{18}$ ,

$R_{19}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$  ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

$r$  et  $s$ , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

$q$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

$X$  désigne un atome d'halogène,

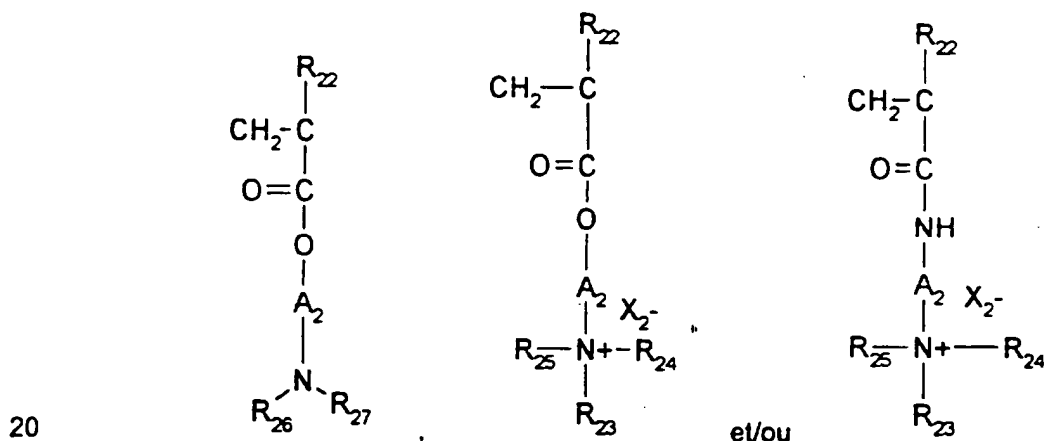
10  $A$  désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

15 On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) les homopolymères ou copolymères dérivés des acides acrylique ou méthacrylique et comportant des motifs :



dans lesquels les groupements  $R_{22}$  désignent indépendamment H ou  $\text{CH}_3$ ,

les groupements  $A_1$  désignent indépendamment un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

25

les groupements  $R_{23}$ ,  $R_{24}$ ,  $R_{25}$ , identiques ou différents, désignant indépendamment un groupe alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,

26

les groupements  $R_{26}$  et  $R_{27}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone,

$X_2^-$  désigne un anion, par exemple méthosulfate ou halogénure, tel que chlorure ou bromure.

5

Le ou les comonomères utilisables dans la préparation des copolymères correspondants appartiennent à la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués à l'azote par des alcoyle inférieurs, des esters d'alcoyles, des acides acrylique ou méthacrylique, la  
10 vinylpyrrolidone ou des esters vinyliques.

(13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société BASF.

15

(14) Les polyamines comme le Polyquant H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

20 (15) Les polymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthyl ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthyl-aminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par  
25 un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 92 » par la Société ALLIED  
30 COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 95 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

35 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant

des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Selon l'invention, on peut utiliser plus particulièrement les polymères choisis parmi le  
5 Mirapol, le composé de formule (X) dans laquelle  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  représentent le radical méthyle,  $A_1$  représente le radical de formule  $-(CH_2)_3-$  et  $B_1$  représente le radical de formule  $-(CH_2)_6-$  et  $X^-$  représente l'anion chlorure (nommé ultérieurement Mexomère PO) et le composé de formule (X) dans laquelle  $R_{13}$  et  $R_{14}$  représentent le radical éthyle,  $R_{15}$  et  $R_{16}$  représentent le radical méthyle,  $A_1$  et  $B_1$  représentent le  
10 radical de formule  $-(CH_2)_3-$  et  $X^-$  représente l'anion bromure (nommé ultérieurement Mexomère PAK).

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose  
15 quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination « JR 400 » par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères, en particulier les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500 000, vendus sous les dénominations « MERQUAT 550 » et « MERQUAT S » par la Société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus  
20 particulièrement le polymère vendu sous la dénomination « JAGUAR C13S » par la Société MEYHALL, et enfin les polymères cationiques siliconés.

Selon l'invention, on peut également utiliser des polymères cationiques sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est à dire sous forme d'une dispersion de particules de  
25 polymères insolubles.

Selon l'invention, le ou les polymères anioniques peuvent représenter de 0,01 % à 20 % en poids, de préférence de 0,05 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, du poids total de la composition finale.

30

Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent représenter de 0,01% à 20 % en poids, de préférence de 0,05 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 10 % en poids, du poids total de la composition finale.

35 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement

acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol,  
5 l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de  
10 particules.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les  
15 protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. La  
20 quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés  
25 avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

30

Les compositions selon l'invention sont utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des matières kératiniques telles que les cheveux.

35 Elles sont plus particulièrement des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de

29

coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on

5 souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également des shampooings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une

10 décoloration, une permanente ou un défrisage.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le

15 propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur ceux-ci une composition telle que

20 définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation

25 décrits. Dans ce qui suit, MA signifie Matière Active.

### EXEMPLE 1

On a préparé une mousse de coiffage de composition suivante :

30

- Polymère siliconé greffé de formule (IV) de structure polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio-3 acide polyméthacrylique et groupements propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle

0,55 g

35

- Copolymère méthylvinyléther/anhydride maléique

- 30
- mono estérifié vendu par la société ISP sous le nom  
de GANTREZ ES 425 0,55 gMA
- 5 - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose et de chlorure de diallyl  
diméthyl ammonium vendu sous la dénomination commerciale  
CELQUAT L200 par la société NATIONAL STARCH 0,55 g
- Aminométhylpropanol qs pH 7,5
- 10 - Ethanol 11,1 g
- Eau déminéralisée qsp 100 g

Schéma de pressurisation :

- 15 Composition ci-dessus : 90 g
- Mélange ternaire de n-butane, isobutane et  
propane (23/55/22), vendu sous la dénomination
- 20 "AEROGAZ 3,2 N par la société ELF AQUITAINE 10 g

EXEMPLE 2

- 25 On a préparé un gel de coiffage de composition suivante :
- Polymère siliconé greffé de formule (IV)  
de structure polyméthyl/méthylsiloxane  
à groupements propyl thio-3 acide
- 30 polyméthacrylique et groupements propyl thio-3  
polyméthacrylate de méthyle 0,5 g
- Copolymère acide méthacrylique / méthacrylate de méthyle  
en solution hydroalcoolique (10°) à 21% de MA 0,5 gMA
- 35 - Copolymère d'hydroxyéthylcellulose et de chlorure de diallyl



31

diméthyl ammonium vendu sous la dénomination commerciale  
CELQUAT L200 par la société NATIONAL STARCH

0,5 g

5

- Aminométhylpropanol      qs      pH 7,5

- Ethanol      10 g

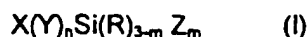
- Eau déminéralisée      qsp      100 g

32  
REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières  
kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement  
ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé comprenant  
une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-  
siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre  
étant greffée sur la dite chaîne principale et au moins une association d'au moins un  
polymère anionique et d'au moins un polymère cationique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère  
siliconé greffé est choisi dans le groupe constitué par les polymères à squelette  
organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les  
polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-  
siliconés et leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient  
au moins un polymère siliconé greffé, à squelette organique non-siliconé, constitué  
d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne  
comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne  
ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère  
polysiloxane.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les monomères  
organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé  
sont choisis dans le groupe constitué par des monomères à insaturation éthylénique  
polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par  
polycondensation, des monomères à ouverture de cycle.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le  
fait qu'elle contient au moins un copolymère greffé siliconé comprenant :
- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité à  
insaturation éthylénique de faible polarité, polymérisable par voie radicalaire ;
  - b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation  
éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A)

33

c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où :

- 5 X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;  
Y désigne un groupe de liaison divalent ;  
R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;  
Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;
  - 10 n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinytoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydro-perfluoroalcanols ou de leurs homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydrofluoroalcanols ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcools ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools fluoroalkyliques ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges.
- 25 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthyl-
  - 30 acrylate.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maleique, l'anhydride maléique et

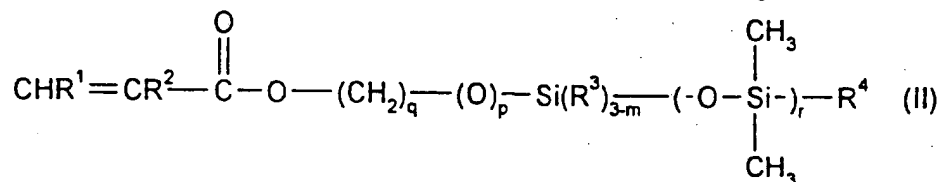
leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactame ou leurs mélanges.

5

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

10

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

15.  $\text{R}^1$  est hydrogène ou  $-\text{COOH}$  ;

$\text{R}^2$  est hydrogène, méthyle ou  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  ;

$\text{R}^3$  est alkyle, alcoxy ou alkylamino en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  ou hydroxyle ;

$\text{R}^4$  est alkyle, alcoxy ou alkylamino en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  ou hydroxyle ;

$q$  est un entier de 2 à 6 ;

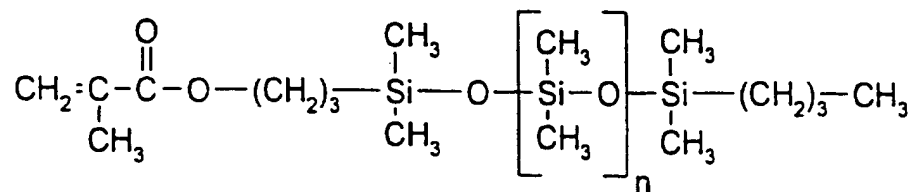
20.  $p$  est 0 ou 1 ;

$r$  est un nombre entier de 5 à 700 ;

$m$  est un entier allant de 1 à 3.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante :

25

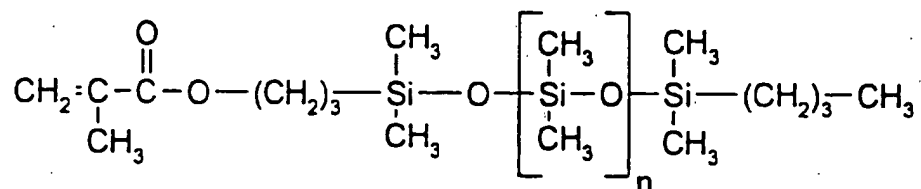


avec  $n$  étant un nombre allant de 5 à 700.

35

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
 5 b) 20% en poids d'acide acrylique ;  
 c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :

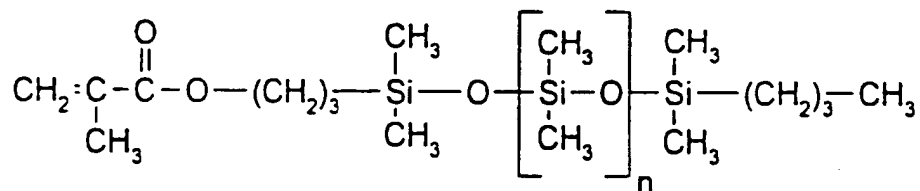


avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

10

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
 15 b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

20

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisée par le fait que le polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane a un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10.000 à 2.000.000 et une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> ou une température de fusion cristalline T<sub>m</sub> d'au moins -20°C.

25

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, susceptible d'être obtenu par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale

36

sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction réactive terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

5

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane.

10

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide ; ceux comportant une fonction ester ; ceux comportant une fonction isocyanate.

15

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires.

20

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane répondant à la formule générale (III) :

25



dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH<sub>2</sub>, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R', indépendamment, désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3.

30

20. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, comprenant une chaîne principale de

35

37

polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

- 5 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une  
10 insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au moins un, et de préférence plusieurs, groupements fonctionnels capables de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le monomères  
15 organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le monomères  
20 organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.

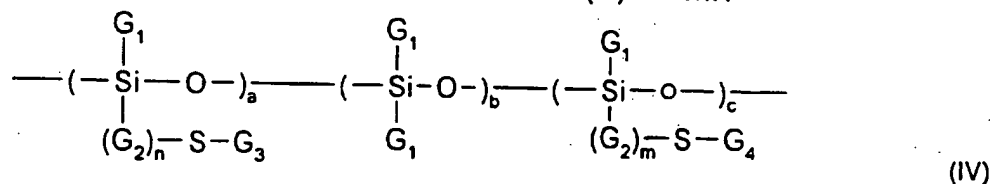
- 25 24. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères, parmi les esters d'acide acrylique et d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique et d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en  $C_1-C_{18}$ .

- 30 25. Composition selon la revendications 24, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)  
35 acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le

(méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo) polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé, partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 26, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (IV) suivant :



- dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le motif de formule (IV) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$  ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$ .



29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que le motif de formule (IV) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- 5 - les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins
- 10 un monomère du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 29, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés varie de 10 000 à 1 000 000

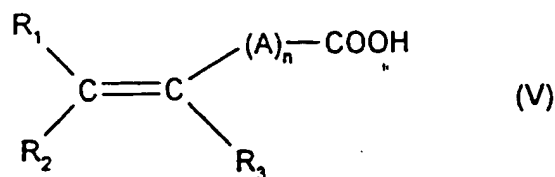
15 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30, caractérisée par le fait que le ou les polymères siliconés greffés sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de

20 0,1 à 15% en poids et plus particulièrement de 0,5 à 10 % en poids.

32- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère anionique est choisi parmi :

- les polymères comportant des motifs carboxyliques dérivant de monomères mono
- 25 ou diacides carboxyliques insaturés de formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel

30 que oxygène ou soufre,  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle,  $R_2$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle,  $R_3$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement  $-CH_2-COOH$ , phényle ou benzyle.

40

- les polymères comprenant des motifs dérivant d'acide sulfonique tels que des motifs vinylsulfonique, styrènesulfonique, acrylamido alkylsulfonique.

5 33. Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques.

10

B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacryliques avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés ; les copolymères de ce type  
15 comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

20 C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces  
25 polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés.

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères  
30 d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées.

35

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée en ce que le polymère anionique est choisi parmi :

- 5 - les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide ;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle ;
- les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique
- 10 avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que les copolymères méthylvinyléther/anhydride maléique mono estérifié.
- les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle;
- le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle;
- 15 - le terpolymère de vinylpyrrolidone/acide acrylique/méthacrylate de lauryle ;
- le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique
- le terpolymère acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol.

35- Compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes,

20 caractérisées par le fait que le polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères

25 quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée par le fait que le polymère anionique et le polymère cationique sont utilisés en une

30 quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 15% en poids et encore plus préférentiellement 0,1 % à 10 % en poids.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les

35 silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les

protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

- 5 38. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.
- 10 39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.
- 15 40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules.
- 20 41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux.
- 25 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.
43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.
- 30 44. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.
- 35 45. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

46. Procédé de traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 45 puis à
- 5 effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01439

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 636 361 A (L'OREAL) 1 February 1995 see the whole document ---	1-46
A	US 4 724 851 A (CORNWALL ET AL.) 16 February 1988 see the whole document ---	1-46
A	FR 2 709 954 A (L'OREAL) 24 March 1995 see the whole document ---	1-46
A	WO 91 15186 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 October 1991 see the whole document ---	1-46
A	EP 0 524 612 A (KAO CORPORATION) 27 January 1993 see the whole document ---	1-46
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 1997

Date of mailing of the international search report

21.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01439

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 00108 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 January 1995 see the whole document ---	1-46
A	WO 95 05800 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 March 1995 see the whole document ---	1-46
A	EP 0 412 710 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 February 1991 see the whole document -----	1-46

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 636361 A	01-02-95	FR 2708199 A CA 2128949 A JP 2577870 B JP 7089822 A	03-02-95 29-01-95 05-02-97 04-04-95
US 4724851 A	16-02-88	CA 1302283 A DE 3781647 A EP 0270250 A JP 4078608 B JP 63130518 A	02-06-92 15-10-92 08-06-88 11-12-92 02-06-88
FR 2709954 A	24-03-95	NONE	
WO 9115186 A	17-10-91	US 5120531 A AU 7674291 A CN 1056053 A TR 26324 A	09-06-92 30-10-91 13-11-91 15-03-95
EP 524612 A	27-01-93	JP 5025025 A DE 69208762 D DE 69208762 T US 5472689 A	02-02-93 11-04-96 08-08-96 05-12-95
WO 9500108 A	05-01-95	AU 6910194 A BR 9406849 A CA 2165431 A CN 1129396 A EP 0723433 A JP 8511800 T	17-01-95 16-04-96 19-12-94 21-08-96 31-07-96 10-12-96
WO 9505800 A	02-03-95	AU 7602294 A BR 9407633 A CA 2168876 A CN 1133557 A EP 0714285 A US 5567428 A	21-03-95 28-01-97 02-03-95 16-10-96 05-06-96 22-10-96
EP 412710 A	13-02-91	US 5106609 A AT 125151 T AU 646637 B	21-04-92 15-08-95 03-03-94



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR 96/01439**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 412710 A		AU 6015990 A	07-02-91
		CA 2022463 A,C	08-02-91
		DE 69020978 D	24-08-95
		DE 69020978 T	14-12-95
		ES 2074539 T	16-09-95
		HK 207996 A	29-11-96
		IE 67804 B	01-05-96
		JP 3218306 A	25-09-91
		NZ 234797 A	26-01-94
		CN 1056051 A	13-11-91
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der te Internationale No  
PCT/FR 96/01439

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 636 361 A (L'OREAL) 1 Février 1995 voir le document en entier ---	1-46
A	US 4 724 851 A (CORNWALL ET AL.) 16 Février 1988 voir le document en entier ---	1-46
A	FR 2 709 954 A (L'OREAL) 24 Mars 1995 voir le document en entier ---	1-46
A	WO 91 15186 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 Octobre 1991 voir le document en entier ---	1-46
A	EP 0 524 612 A (KAO CORPORATION) 27 Janvier 1993 voir le document en entier ---	1-46
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*A\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Mars 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21.03.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No  
PCT/FR 96/01439

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 00108 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 Janvier 1995 voir le document en entier ---	1-46
A	WO 95 05800 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2 Mars 1995 voir le document en entier ---	1-46
A	EP 0 412 710 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 Février 1991 voir le document en entier -----	1-46

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la Internationale No  
PCT/FR 96/01439

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP 636361 A	01-02-95	FR 2708199 A	03-02-95
		CA 2128949 A	29-01-95
		JP 2577870 B	05-02-97
		JP 7089822 A	04-04-95
-----			
US 4724851 A	16-02-88	CA 1302283 A	02-06-92
		DE 3781647 A	15-10-92
		EP 0270250 A	08-06-88
		JP 4078608 B	11-12-92
		JP 63130518 A	02-06-88
-----			
FR 2709954 A	24-03-95	AUCUN	
-----			
WO 9115186 A	17-10-91	US 5120531 A	09-06-92
		AU 7674291 A	30-10-91
		CN 1056053 A	13-11-91
		TR 26324 A	15-03-95
-----			
EP 524612 A	27-01-93	JP 5025025 A	02-02-93
		DE 69208762 D	11-04-96
		DE 69208762 T	08-08-96
		US 5472689 A	05-12-95
-----			
WO 9500108 A	05-01-95	AU 6910194 A	17-01-95
		BR 9406849 A	16-04-96
		CA 2165431 A	19-12-94
		CN 1129396 A	21-08-96
		EP 0723433 A	31-07-96
		JP 8511800 T	10-12-96
-----			
WO 9505800 A	02-03-95	AU 7602294 A	21-03-95
		BR 9407633 A	28-01-97
		CA 2168876 A	02-03-95
		CN 1133557 A	16-10-96
		EP 0714285 A	05-06-96
		US 5567428 A	22-10-96
-----			
EP 412710 A	13-02-91	US 5106609 A	21-04-92
		AT 125151 T	15-08-95
		AU 646637 B	03-03-94

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D de Internationale No  
PCT/FR 96/01439

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 412710 A		AU 6015990 A	07-02-91
		CA 2022463 A,C	08-02-91
		DE 69020978 D	24-08-95
		DE 69020978 T	14-12-95
		ES 2074539 T	16-09-95
		HK 207996 A	29-11-96
		IE 67804 B	01-05-96
		JP 3218306 A	25-09-91
		NZ 234797 A	26-01-94
		CN 1056051 A	13-11-91
-----			

